



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 198 39 054 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 11 D 3/37

②1 Aktenzeichen: 198 39 054.8  
②2 Anmeldetag: 28. 8. 1998  
④3 Offenlegungstag: 2. 3. 2000

DE 198 39 054 A 1

⑦1 Anmelder:  
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦2 Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

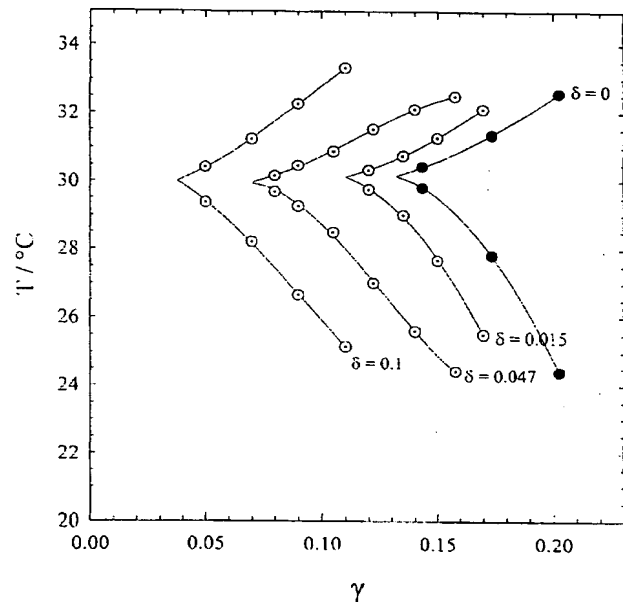
⑤6 Entgegenhaltungen:  
EP 8 70 781 A1  
EP 8 50 956 A2  
EP 4 93 781 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Effizienzsteigerung von Tensiden bei simultaner Unterdrückung lamellarer Mesophasen sowie Tenside, welchen ein Additiv beigefügt ist

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Effizienzsteigerung von Tensiden sowie ein Verfahren zur Unterdrückung lamellarer Mesophasen in Mikroemulsionen. Erfindungsgemäß werden den Tensiden Blockcopolymere mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Teil B als Additiv zugegeben. Durch den Einsatz dieser Verbindungen als Additive kann die Effizienz der Tenside wesentlich erhöht werden. Weiterhin wird durch die Zugabe der Blockcopolymere die Bildung von unerwünschten lamellaren Mesophasen in Mikroemulsionen unterdrückt.



DE 198 39 054 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Effizienzsteigerung von Tensiden bei simultaner Unterdrückung lamellarer Mesophasen insbesondere in Mikroemulsionen und Emulsionen, sowie Tenside, welchen ein Additiv beigemischt ist.

Emulsionen und Mikroemulsionen werden nach dem Stand der Technik durch nichtionische, anionische oder kationische Tenside stabilisiert. Die Tenside vermögen ein unpolares Lösungsmittel (Öl) in einem polaren Lösungsmittel (z. B. Wasser) oder Wasser in Öl zu solubilisieren. Die Effizienz der Tenside wird in der Menge Tensid ausgedrückt, welche benötigt wird, um einen bestimmten Anteil Öl im Wasser oder umgekehrt zu solubilisieren. Man unterscheidet bei Wasser-Öl-Tensid-Mischungen zusätzlich zwischen Emulsionen und Mikroemulsionen. Während Mikroemulsionen thermodynamisch stabil sind, sind Emulsionen thermodynamisch instabil und zerfallen. Im mikroskopischen Bereich spiegelt sich dieser Unterschied darin wieder, daß die emulgierten Flüssigkeiten in Mikroemulsionen in kleinere Flüssigkeitsvolumina (z. B.  $10^{-15}$  µl) gefaßt sind als in Emulsionen (z. B.  $10^{-12}$  µl). Thermodynamisch instabile Emulsionen weisen somit größere Strukturgrößen auf.

In Mikroemulsionssystemen können lamellare Mesophasen auftreten. Lamellare Mesophasen führen zu optischer Anisotropie und erhöhter Viskosität. Diese Eigenschaften sind z. B. für Waschmittel unerwünscht, da die lamellaren Mesophasen nicht auswaschbar sind.

Weiterhin beeinflussen Additive im Allgemeinen das Temperaturverhalten der Emulsionen und Mikroemulsionen. So ist im Phasendiagramm eine Verlagerung der Einphasengebiete für Öl-Wasser-Tensid-Mischungen in andere Temperaturbereiche zu beobachten, wenn ein Additiv zugegeben wird. Die Verschiebungen können in der Größenordnung von 10°C liegen. Dies hat jedoch zur Folge, daß z. B. Waschmittelrezepturen geändert werden müssen, um sie dem sich jeweils neu einstellenden Temperaturverhalten des Einphasengebietes anzupassen.

Zusätzlich besteht das Bedürfnis, unter Einsparung von Tensiden ein mindestens gleich gutes Emulgierungsverhalten zu erlangen und die Grenzflächenspannung zu verkleinern, das bedeutet, beispielsweise die Waschkraft von Waschmitteln zu verbessern.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, die Effizienz von Tensiden zu steigern und die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl in Anwesenheit von Tensiden noch stärker zu verringern. Weiterhin soll das Auftreten von lamellaren Phasen in Mikroemulsionen bzw. Wasser-, Öl-, Tensidgemischen unterdrückt werden. Das Temperaturverhalten der Emulsionen und Mikroemulsionen soll durch Zugabe des Additivs unbeeinflusst bleiben, das heißt, die Lage des Einphasengebietes im Phasendiagramm soll durch Zugabe der Additive bezüglich der Temperatur im wesentlichen nicht beeinflusst werden. Es soll ein Additiv geschaffen werden, welches die Lage des Einphasengebietes bezüglich der Temperatur nicht beeinflusst. Es soll ebenfalls ein Additiv zur Verfügung gestellt werden, welches die oben genannten Vorteile hat und z. B. einem Waschmittel zugemischt werden kann ohne daß eine Rezepturänderung der verbleibenden Waschmittelrezeptur vorgenommen werden muß. Es soll eine Möglichkeit geschaffen werden, Mikroemulsionen herzustellen, deren Größe der emulgierten Flüssigkeitsteilchen denen von Emulsionen entsprechen.

Überraschenderweise werden ausgehend vom Oberbegriff des Anspruchs 1 alle Aufgaben erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Additiv ein Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B eingesetzt wird.

Erfindungsgemäß wird durch die Zugabe des AB-Blockcopolymers zur Wasser-Öl-Tensid-Mischung die Lage des einphasigen Gebietes im Phasendiagramm im Temperaturgebiet nicht verändert, die Effizienz der Tensidmischung wird erheblich gesteigert, lamellare Mesophasen werden in Mikroemulsionen unterdrückt und die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl wird stärker abgesenkt als durch die Tenside alleine. Außerdem behalten Mikroemulsionen ihre für sie charakteristischen Eigenschaften unter Vergrößerung ihrer Strukturgröße; so nehmen die emulgierten Strukturen Größen von bis zu ca. 2000 Angström an. Somit wird eine Mikroemulsion erhalten, die die Strukturgrößen einer Emulsion hat, aber thermodynamisch stabil ist. Die Größe der emulgierten Flüssigkeitsteilchen hängt von der Temperatur und der zugesetzten Menge Blockcopolymer, bzw. damit von der Zusammensetzung des Tensidgemisches, ab.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Blöcke A und B können dabei Molekulargewichte zwischen 500 u und 60000 u annehmen. Als Block A wird bevorzugt ein Polyethylenoxid (PEO)-Block eingesetzt. Jedoch können alle Blöcke A eingesetzt werden, die wasserlöslich sind, so daß sie in Verbindung mit Block B ein Amphiphil bilden. Weiterhin können für den Block A beispielhaft Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polystyrolsulfonsäure sowie deren Alkalimetallsalze, bei denen mindestens teilweise eine Substitution der Säurefunktion durch Alkalimetallkationen erfolgt ist, Polyvinylpyridin und Polyvinylalkohol, Polymethylvinylether, Polyvinylpyrrolidin, Polysaccharide sowie deren Gemische genannt werden.

Für den Block B kommen verschiedene wasserunlösliche Komponenten des genannten Molekulargewichts zum Einsatz. So kann Block B das Produkt einer anionischen 1,2-, 3,4- Polymerisation, bzw. 1,4 Polymerisation von Dienen sein. In Folge kann Block B weiterhin das Produkt einer mindestens teilweisen Hydrierung der Polydiene sein. Als typische monomere Bestandteile kommen 1,3 Butadien, Isopren, alle Konstitumere des Dimethylbutadien, 1,3 Penta-dien, 2,4 Hexadiene,  $\alpha$  Methylstyrol, Isobutylen, Ethylen, Propylen, Styrol oder Alkylacrylate und Alkylmethacrylate wobei die Alkylgruppe zwischen 2 und 20 Kohlenstoffatome enthält zum Einsatz. Block B kann auch Polydimethylsiloxan sein. Als Block B kann das Polymerisat eines einzigen Monomers oder eines Monomergemisches verwendet werden.

Block B kann als Seitenketten Methyl-, Ethyl-, Vinyl-, Phenyl- oder Benzylgruppen aufweisen.

Die Doppelbindungen in der Polydienkette sowie in den Vinylgruppen, die als Seitenkette existieren können, können entweder ganz oder teilweise hydriert sein. Jedoch kann erfindungsgemäß jedes genügend amphiphile Blockcopolymer eingesetzt werden. Die erfindungsgemäß eingesetzten AB-Blockcopolymere können vorzugsweise aus einer anionischen Polymerisation erhalten werden.

Bei geringeren Molekulargewichten der Blöcke A und B in einer Größenordnung von ca 500–5000 g/mol für die Blöcke A und B werden besonders vorteilhafte Eigenschaften der erfindungsgemäßen AB-Blockcopolymere in Anwendungsprodukten beobachtet. So lösen sich die Polymere mit diesen niedrigen Molekulargewichten schnell und gut auf. Dies gilt zum Beispiel für Lösungen in Seifen und Waschmitteln.

In den erfindungsgemäß eingesetzten AB-Blockcopolymeren sollen die beiden Blöcke A und B ein möglichst hohen Unterschied in ihrer Polarität aufweisen. Dabei soll Block A möglichst polar sein und Block B möglichst unpolar. Hierdurch wird das amphiphile Verhalten gesteigert.

Block A soll wasserlöslich sein und Block B soll in unpolaren Medien löslich sein. Vorteilhafterweise ist Block B in Mineralölen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen bzw. in Mineralölen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich. Dies gilt auch bei Raumtemperatur.

Weiterhin können auch AB-Blockcopolymere des Typs ABA und BAB eingesetzt werden, die als Triblockcopolymere bezeichnet werden.

Beispielhaft können folgende Tenside (C) und deren Gemische mit den erfindungsgemäßen Additiven verwendet werden:

- nichtionische Tenside der Klasse Alkylpolyglycoether ( $C_iE_j$ ) mit  $i \geq 8$  (C = C-Atome in der Alkylkette, E = Ethylenoxideinheiten)
- nichtionische Tenside der Klasse Alkylpolyglucoside (APG) "Zuckertenside",  $C_iG_j$  mit  $i \geq 8$  mit Co-tensid Alkohol ( $C_x-OH$ ,  $x \geq 6$ )
- anionische Tenside, z. B. AOT (Natrium bis (2-ethylhexyl)sulfosuccinat)
- kationische Tenside
- Tensidgemische
- technische Tenside

Im Folgenden sollen einige Begriffe definiert werden:

C = Ein beliebiges Tensid, wie anionisches, kationisches, nichtionisches Tensid oder Zuckertensid, sowie deren Gemische, die mindestens zwei Tenside enthalten.

D = Additiv, welches dem Tensid C erfindungsgemäß zugefügt wird.

$\gamma$  = Gesamtensidkonzentration (Massenbruch) aus C und D mit

$$\gamma = \frac{m(C) + m(D)}{m_{ges}}$$

Hierin sind:

m = Masse in g

$\gamma$  = dimensionsloser Massenbruch

$m_{ges}$  = Gesamtmasse aus  $m_{wasser} + m_{öl} + m(C) + m(D)$

$\bar{\gamma}$  = Gesamtensidkonzentration am Kreuzungspunkt, an dem im Phasendiagramm das einphasige auf das dreiphasige Gebiet trifft. Dies entspricht der bei gegebenen Wasser/Öl-Verhältnis minimal zur vollständigen Solubilierung von Wasser und Öl notwendigen Gesamtensidkonzentration.

$\delta$  = Massenbruch des Additivs D im Gemisch Tensid C + Additiv D, entspricht

$$\delta = \frac{m(D)}{m(C) + m(D)}$$

mit m = Masse in g und

$\delta$  = Massenbruch (dimensionslos)

Im Folgenden soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden.

PX/Y = Additiv mit einem Molekulargewicht in 1000 g/mol X an hydrophober Alkylkette (hydriertes 1,4-Polyisopren) und einem Molekulargewicht in 1000 g/mol Y an Polyethylenoxid.

Beispiel P5/5: die Alkylkette hat ein Molekulargewicht von 5000 g/mol (= u) und die Polyethylenoxiddkette hat ein Molekulargewicht von 5000 g/mol.

P22/15: die Alkylkette hat ein Molekulargewicht von 22000 g/mol und die Polyethylenoxiddkette hat ein Molekulargewicht von 15000 g/mol.

Die auf diese Weise dargestellten Additive sind AB-Blockcopolymere.

Die hier beispielhaft dargestellten Verbindungen können

nach dem Herstellungsverfahren aus der DE 196 34 477 A1 erhalten werden.

Das Verhalten der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen ist in den Figuren dargestellt:

Fig. 1: Typischer Temperatur/Tensidkonzentrationschnitt durch das Phasenprisma bei konstantem Wasser/Öl-Verhältnis für das  $H_2O$ -Tetradekan- $C_6E_2$ -System zum Vergleich.

Fig. 2: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan- $C_{10}E_4$ -P5/5 als Funktion der Zugabe P5/5 ( $\delta$ ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig. 3: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan- $C_{10}E_4$ -P10/10 als Funktion der Zugabe P10/10 ( $\delta$ ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig. 4: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan- $C_{10}E_4$ -P22/22 als Funktion der Zugabe P22/22 ( $\delta$ ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig. 5: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan- $C_{10}E_4$ -P5/3 als Funktion der Zugabe P5/3 ( $\delta$ ) und PS/2 ( $\delta$ ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig. 6: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan- $C_{10}E_4$ -P22/15 als Funktion der Zugabe P22/15 ( $\delta$ ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig. 7: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan- $C_{10}E_4$ -P5/15 und Wasser/n-Dekan- $C_{10}E_4$ -P15/PEO15 (P15 = Polyisopren mit Molekulargewicht 5000 g/mol, PEO15 = Polyethylenoxyd mit Molekulargewicht 15000 g/mol (AB-Blockcopolymer)) als Funktion der Zugabe  $\delta$  in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig. 8: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Dekan- $C_{10}E_4$ -P5/30 als Funktion der Zugabe P5/30 ( $\delta$ ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig. 9: Die Einphasengebiete für das Gemisch (Wasser+NaCl)/n-Dekan-AOT-P5/5 als Funktion der Zugabe P5/5 ( $\delta$ ) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm.

Fig. 10: Die Einphasengebiete für das Gemisch Wasser/n-Oktan-Oktan- $C_8G_1$ -P5/5 ( $C_8G_1$  = n-octyl- $\beta$ -D-Glucopyranosid, welches ein Zuckertensid ist) als Funktion der Zugabe P5/5 ( $\delta$ ) in einem Tetraederschnitt bei einem konstantem Wasser/Öl-Verhältnis und  $T = 25^\circ C$ .  $C_8G_1$  ist hierbei ein Zuckeramphiphil.

Fig. 11: Übersicht:  $\bar{\gamma}$  als Funktion von  $\delta$  für die verschiedenen Wasser/n-Dekan- $C_{10}E_4$ -Px/y-Systeme.

Fig. 12: Öl/Wassergrenzflächenspannung als Funktion der Temperatur für das System Wasser/n-Dekan- $C_{10}E_4$ -P5/5 für  $\delta = 0$  und  $\delta = 0.05$ .

Fig. 13 Einphasengebiete für die Systeme  $H_2O$ -n-Dekan- $C_{10}E_4$ -P22/22 (leere Kreise) und  $H_2O$ -n-Dekan- $C_{10}E_4$ -P1/1 (schwarze Rauten) in Abhängigkeit von  $\delta$ .

Fig. 14: Einphasengebiete für die Systeme  $H_2O$ -Cyclohexan- $C_8E_4$ -PS1/PEO1 (PS1 = Polystyrol mit Molekulargewicht 1000 g/mol, PEO1 = Polyethylenoxid mit Molekulargewicht 1000 g/mol; (AB-Blockcopolymer)) in einem Temperatur/Tensidkonzentrationsdiagramm. Das Verhältnis  $H_2O$ /Cyclohexan ist 1 : 1.

Die in den Fig. 1 bis 9 und 11 bis 13 realisierten  $H_2O$ /n-Dekan-Verhältnisse sind 1 : 1.

Fig. 1 stellt den Typ von Phasendiagramm nach dem Stand der Technik dar, der die Grundlage für die Fig. 1 bis 8 liefert.

Dabei ist die Temperatur T gegen die Gesamtensidkonzentration  $\gamma$  für das System Wasser/n-Tetradecan- $C_6E_2$  und ein Wasser/n-Tetradecan-Verhältnis von 1 : 1 aufgetragen. Bei höheren Tensidkonzentrationen befindet sich das Einphasengebiet 1 des Gemisches. An diesen Gebiet schließt

sich in Richtung kleinerer Tensidkonzentrationen ein geschlossenes Dreiphasengebiet 3 an. Oberhalb und unterhalb der Phasengrenzlinien befinden sich Zweiphasengebiete 2. Der Punkt, an dem alle Phasengebiete zusammentreffen, wird durch die Tensidkonzentration  $\bar{\gamma}$  und die Temperatur  $\bar{T}$  definiert. Je mehr  $\bar{\gamma}$  zu kleinen Werten verschoben ist, desto größer ist die Strukturgröße der Mikroemulsionen.

Die in den Fig. 2 bis 9 dargestellten T/ $\gamma$ -Diagramme beziehen sich auf Systeme auf ein konstantes Wasser/Öl-Volumenverhältnis von 1 : 1 und sollen im Folgenden allgemein erläutert werden.

In diesen Diagrammen sind Kurven zu jeweils einem  $\delta$ -Wert eingezeichnet, welche die Begrenzung des jeweiligen zu einem  $\delta$ -Wert gehörigen Einphasengebiet charakterisiert. Die Spitze der jeweiligen Kurve ist derjenige Punkt, an dem verschiedene Mehrphasengebiete zusammentreffen. Je weiter die Spitze einer Kurve bei niedrigeren Tensidkonzentrationen, d. h.  $\gamma$ -Werten, angesiedelt ist, desto größer ist die Effizienz des Tensids C durch die Zugabe des Blockcopolymeren D.

Fig. 2 zeigt, wie sich die Effizienz des Gesamtensids mit der Zugabe des Blockcopolymeren vergrößert. Zusätzlich ist keine wesentliche Verschiebung des Einphasengebietes auf der Temperaturachse zu verzeichnen. Dieses ist gleichbedeutend damit, daß das Blockcopolymer D die Lage der Wirksamkeit des Tensids C bezüglich seiner Anwendungstemperatur im wesentlichen invariant läßt. Außerdem treten in den untersuchten Mischungen keine lamellaren Mesophasen auf.

In Fig. 3 treten sowohl in Bezug auf die Effizienz als auch auf das Temperaturverhalten die selben Charakteristika auf.

Die Effizienz des Gesamtensids wird auch in dem in Fig. 4 gezeigten Beispiel gesteigert und die Temperaturlage bleibt im wesentlichen erhalten. Lamellare Phasen werden nicht beobachtet.

In Fig. 5 verschieben sich die Kurven isotherm unter Effizienzsteigerung und Vermeidung von lamellaren Phasen. Die Rauten geben das System mit P5/3 wieder. Durch die grauen Kreise wird das System mit P5/2 dargestellt.

In Fig. 6 ist das gleiche Verhalten zu beobachten wie in Fig. 5.

In Fig. 7 und 8 ist ebenfalls eine wesentliche Effizienzsteigerung zu beobachten. Weiterhin treten bei den in den Fig. 7 und 8 dargestellten Versuchen keine lamellaren Phasen auf. In Fig. 7 sind die grauen Punkte P15/PEO15 und die Dreiecke P5/15.

Während in den Fig. 2-8 die Effizienzsteigerung des nichtionischen Tensids C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> durch die Zugabe von Blockcopolymeren dokumentiert wurde, ist in Fig. 9 die Effizienzsteigerung in einem anionischen Tensidsystem (Wasser+NaCl)/n-Dekan-AOT-P5/5 gezeigt.

Um die Effizienzsteigerung der Blockcopolymeren für eine weitere Tensidklasse zu dokumentieren, ist in Fig. 10 ein Schnitt durch einen Phasentetradecr im System Wasser/n-Oktan-Oktan-ol-C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>-P5/5, bei dem das Verhältnis Wasser/n-Oktan 1 : 1 ist, gezeigt. Dabei wird das Phasenverhalten hier nicht durch die Temperatur sondern durch die Zugabe eines Cotensids (Oktan-ol) bestimmt. Auch hier verschiebt sich das Einphasengebiet durch die Zugabe von Blockcopolymeren zu wesentlich kleineren Tensidkonzentrationen und außerdem auch zu kleineren Cotensid-Konzentrationen.

Fig. 11 dokumentiert in einer Übersicht die erfindungsgemäß sehr starke Effizienzsteigerung der Blockcopolymer-Zumischungen. Aufgetragen sind die Gesamtensidkonzentrationen am Kreuzungspunkt  $\bar{\gamma}$  als Funktion der Zugabe  $\delta$  des Blockcopolymeren.

Im Gegensatz zu konventionellen Tensidmischungen

führt bei den Blockcopolymeren schon eine sehr geringe Zugabe  $\delta$  zu einem stärkeren Absinken von  $\bar{\gamma}$ , und damit zu starker Effizienzsteigerung.

Der Wert des Wasser/Öl-Grenzflächenspannungsminimums korreliert mit der Effizienz der Tensidmischung, wobei z. B. für den Waschprozeß eine möglichst niedrige Grenzflächenspannung erwünscht ist.

In Fig. 12 ist Grenzflächenspannung als Funktion der Temperatur für das System Wasser/n-Dekan-C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>-P5/5 dargestellt. Durch die Zugabe des Blockcopolymeren sinkt schon bei einem  $\delta$  von 0.05 der Wert des Grenzflächenspannungsminimums um Faktor fünf ab.

In Fig. 13 ist ebenfalls eine Effizienzsteigerung zu beobachten. Weiterhin treten bei diesen Versuchen keine lamellaren Phasen auf.

Die Messungen in Fig. 14 wurden in Cyclohexan vorgenommen, da die Cycloalkane die besten Voraussetzungen für die Löslichkeit von Polystyrol innerhalb der Gruppe der Alkane liefern. Außerdem wurde als Tensidkomponente C<sub>8</sub>E<sub>4</sub> verwendet, um trotz der veränderten unpolaren Komponente Cyclohexan eine ähnliche Ausgangseffizienz zu erhalten. Auch hier werden lamellare Phasen unterbunden.

Mit den erfindungsgemäß eingesetzten AB Blockcopolymeren wird die Grenzflächenspannung von Tensiden, wie beispielsweise anionischen, kationischen und nichtionischen Tensiden, Zuckertensiden oder technischen Tensidgemischen gesenkt. Das Auftreten lamellarer Mesophasen wird unterdrückt. Das Temperaturverhalten der Mikroemulsionen bleibt unverändert, das heißt die Lage des Einphasengebietes bezüglich der Temperatur im Phasendiagramm wird durch die Zugabe der erfindungsgemäß eingesetzten Additive nicht beeinflusst. Daher muß die Rezeptur eines Waschmittels nicht verändert werden um eine gleichbleibende Lage des Einphasengebietes bezüglich der Temperatur im Einphasendiagramm zu bewirken.

Die erfindungsgemäßen AB-Blockcopolymeren können nicht nur in Waschmitteln eingesetzt werden; sie können mit derselben Wirkung auch beispielsweise als Zusätze in Lebensmitteln und Kosmetika sowie in allen industriellen oder technischen Anwendungen von Mikroemulsionen und Emulsionen, z. B. beim Einsatz in der Erdölförderung, in der Bodensanierung sowie bei der Anwendung als z. B. Reaktionsmedium verwendet werden.

Die mittels der erfindungsgemäßen Zugabe der AB Blockcopolymeren hergestellten Mikroemulsionen weisen emulgierte Flüssigkeitsvolumina auf, deren Größe denen von Emulsionen entsprechen.

Die erfindungsgemäßen Wirkungen können durch jeden gemeinsamen Einsatz eines Tensids mit dem AB-Blockcopolymer in einem zu emulgierenden System erreicht werden. Ein Tensid, welchem ein erfindungsgemäßes AB-Blockcopolymer beigelegt ist, sowie jedes damit emulgierte System umfassend zusätzlich Wasser und/oder Öl sind daher von der Erfindung umfaßt.

Die erfindungsgemäßen Wirkungen beschränken sich nicht auf Emulsionen und Mikroemulsionen, sondern beeinflussen das Verhalten von Tensiden im allgemeinen in der beschriebenen Weise.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Steigerung der Effizienz von Tensiden durch Zugabe von Additiven mit einem wasserlöslichen und einem wasserunlöslichen Anteil, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Additiv ein AB-Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B zugegeben wird.
2. Verfahren zur Verhinderung lamellarer Phasen in

Wasser-, Öl-, Tensidgemischen dadurch gekennzeichnet, daß dem Wasser-, Öl-, Tensidgemisch daß als Additiv ein AB-Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B zugegeben wird.

3. Verfahren zur Stabilisierung der Temperaturlage des Einphasengebietes für Öl-, Wasser-, Tensidmischungen, denen ein Additiv zugegeben wird, bei dem den Öl-, Wasser-, Tensidmischungen als Additiv ein AB-Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B zugegeben wird.

4. Verfahren zur Vergrößerung der Strukturgröße von emulgierten Flüssigkeitsteilchen in Mikroemulsionen, dadurch gekennzeichnet, daß den Mikroemulsionen als Additiv ein Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B zugegeben wird.

5. Verfahren zur Verminderung der Grenzflächenspannung von Öl-, Wassergemischen, die Tenside enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß den Öl-, Wasser-, Tensidgemischen als Additiv ein Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B zugegeben wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Blockcopolymer eine Verbindung mit der Struktur nach dem Muster AB, ABA oder BAB zugegeben wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein öllöslicher und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslicher Block B eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Block A ein Molekulargewicht zwischen 500 u und 60000 u hat.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Block B ein Molekulargewicht zwischen 500 u und 60000 u hat.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Block A ein Polyethylenoxid (PEO) eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Block B ein Polydien oder ein mindestens teilweise hydriertes Polydien eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Block B als Seitenketten mindestens eine Komponente aus den Gruppe von Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, und Vinyl- umfaßt.

13. Tensid, enthaltend ein Additiv, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv ein AB-Blockcopolymer mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B ist, welcher in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Mineralölen löslich ist.

14. Tensid nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Additiv ein AB-Blockcopolymer mit der Struktur nach dem Muster ABA oder BAB enthält.

15. Tensid nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß Block A ein Molekulargewicht zwischen 500 u und 60000 u hat.

16. Tensid nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, Block B ein Molekulargewicht zwischen 500 u und 60000 u hat.

17. Tensid nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Block A ein Polyethylenoxid ist.

18. Tensid nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß Block B ein Polydien oder ein mindestens teilweise hydriertes Polydien ist.

19. Tensid nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß Block B als Seitenketten mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Methyl-, Ethyl-, Benzyl- und Vinyl- umfaßt.

20. Tensid nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Beimischung in einem Stoff ist.

21. Verwendung eines AB-Blockcopolymers mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B, welcher in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Mineralölen löslich ist, als Additiv für ein Tensid, Waschmittel, Kosmetika oder Lebensmittel.

22. Verwendung eines AB-Blockcopolymers nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß ein AB-Blockcopolymers mit einem wasserlöslichen Block A mit einem Molekulargewicht zwischen 500 u und 60000 u eingesetzt wird.

23. Verwendung eines AB-Blockcopolymers nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß ein AB-Blockcopolymers mit einem wasserunlöslichen Block B mit einem Molekulargewicht zwischen 500 u und 60000 u eingesetzt wird.

24. Verwendung eines AB-Blockcopolymers nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das AB-Blockcopolymer als Block A ein Polyethylenoxid (PEO) aufweist.

25. Verwendung eines AB-Blockcopolymers nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß als Block B ein Polydien oder ein mindestens teilweise hydriertes Polydien eingesetzt wird.

26. Verwendung eines AB-Blockcopolymers nach einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß Block B als Seitenketten mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Methyl-, Ethyl-, Benzyl- und Vinyl- umfaßt.

27. Verwendung eines AB-Blockcopolymers nach einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß das AB-Blockcopolymer eine Verbindung mit der Struktur nach dem Muster AB, ABA oder BAB ist.

---

Hierzu 14 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

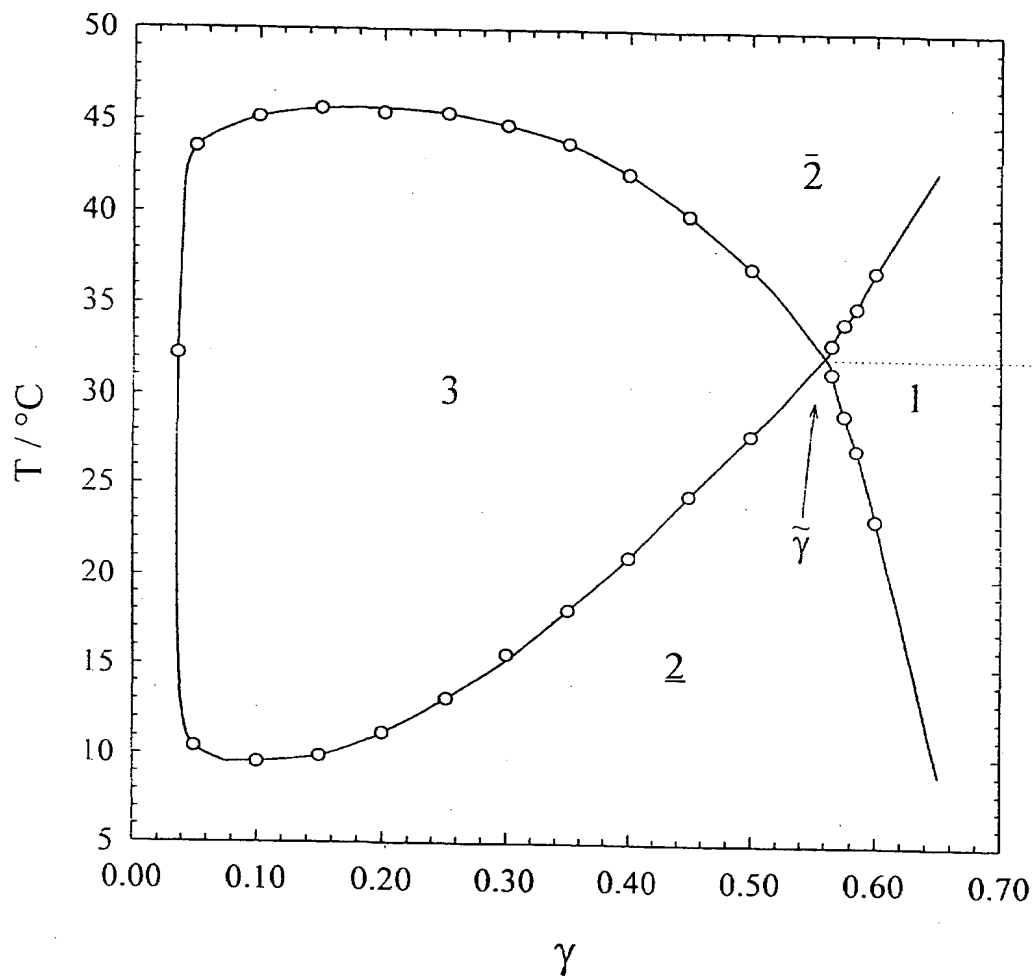


Fig. 1

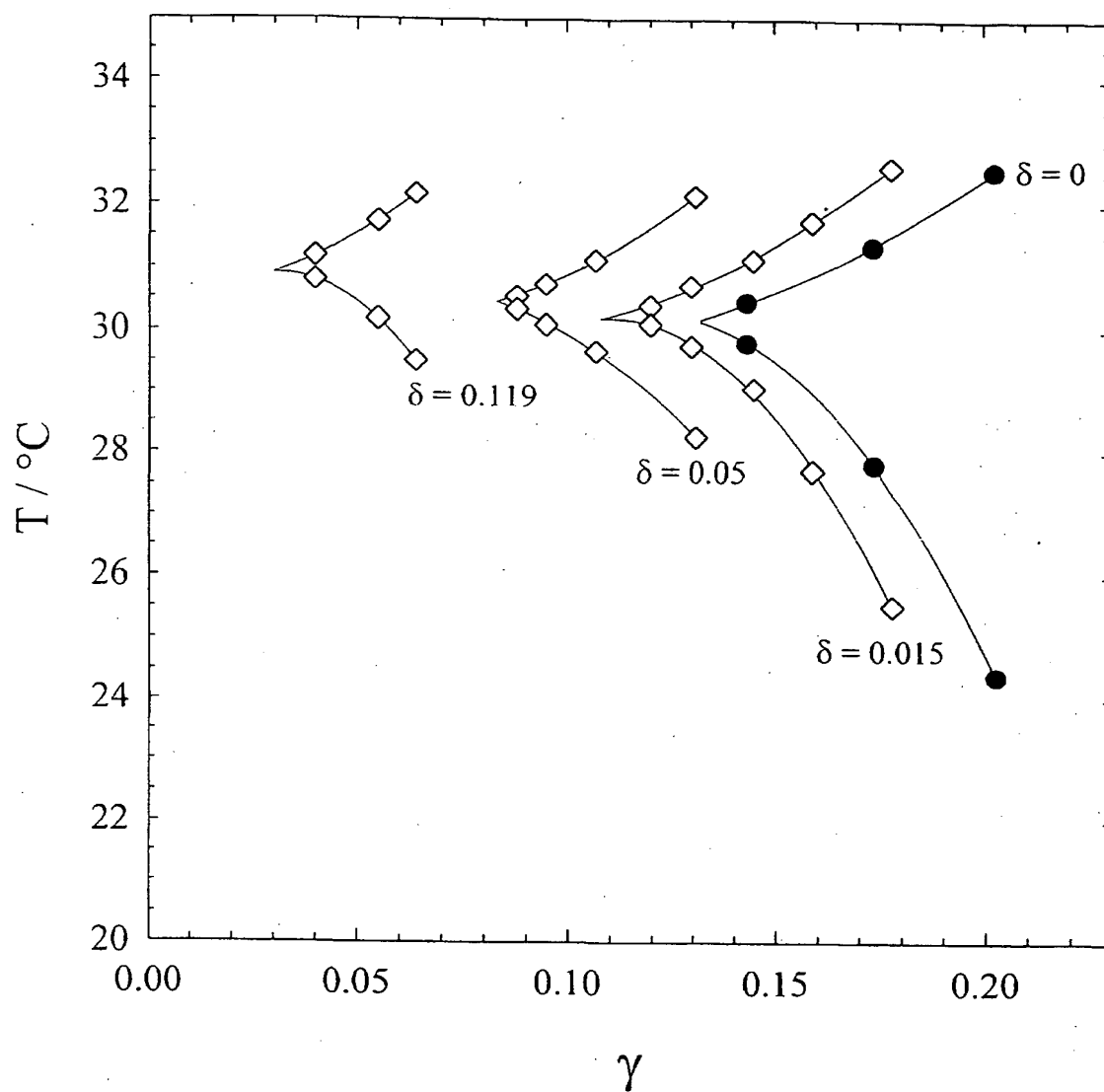


Fig. 2:



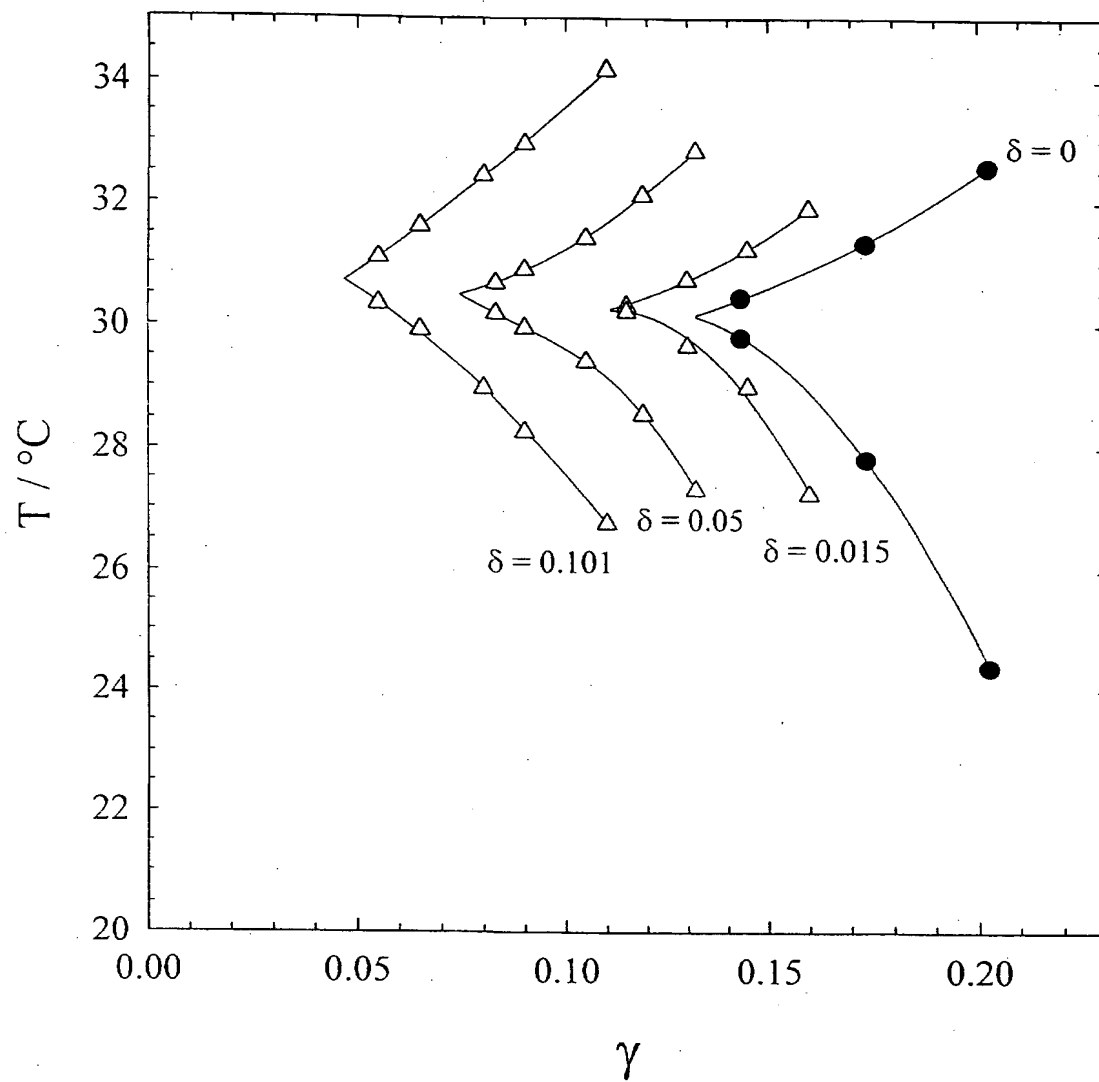


Fig. 3:

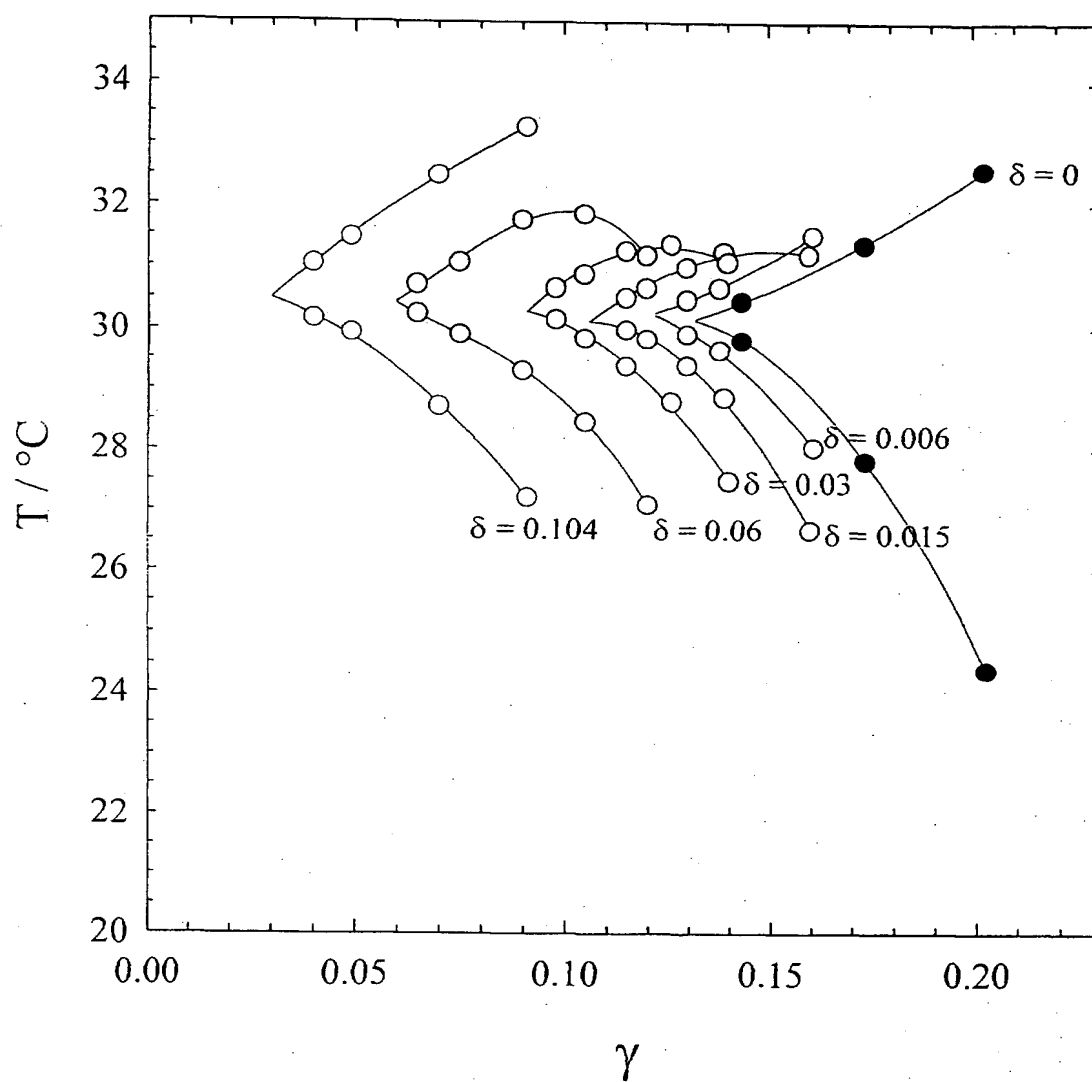
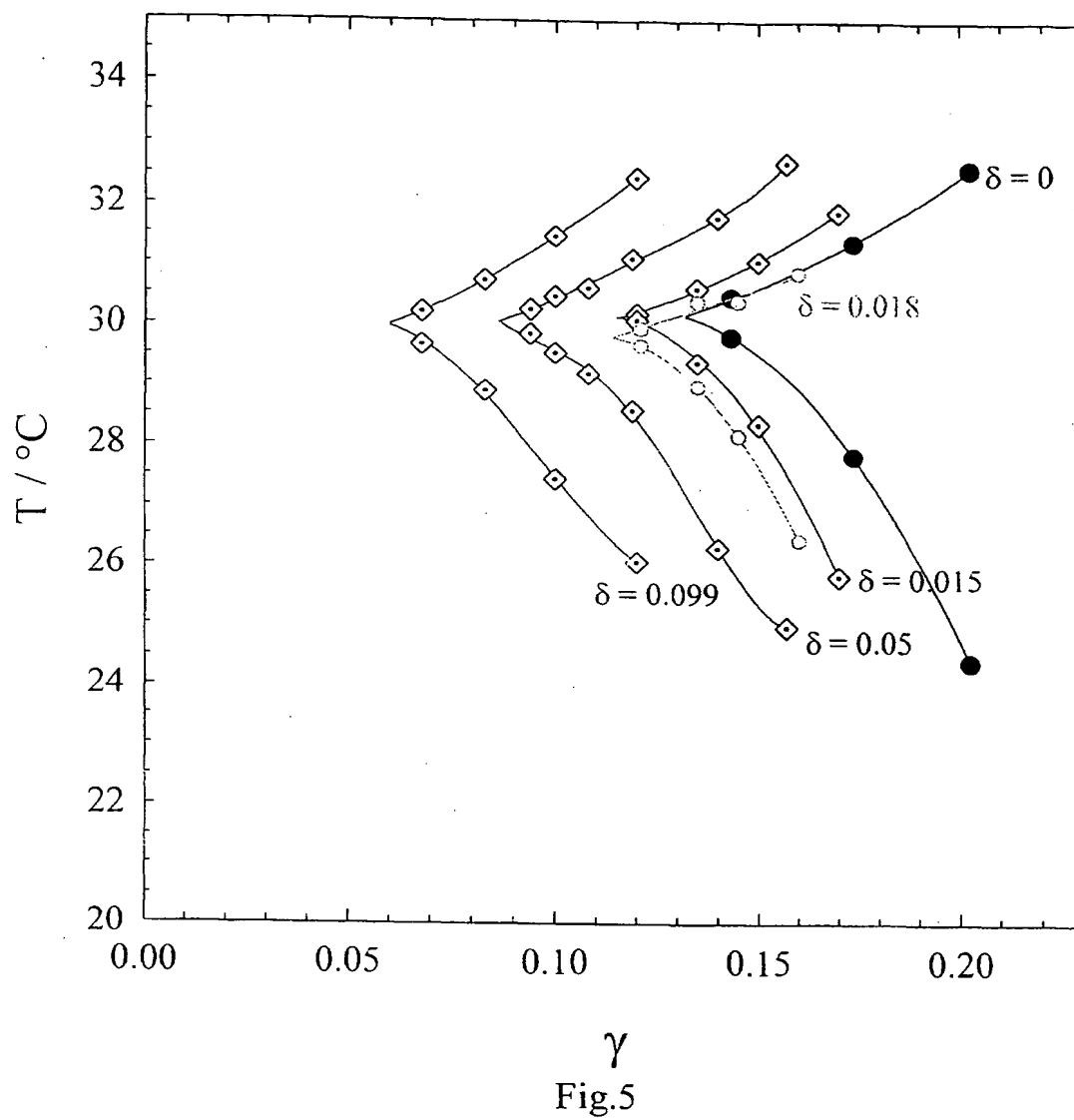
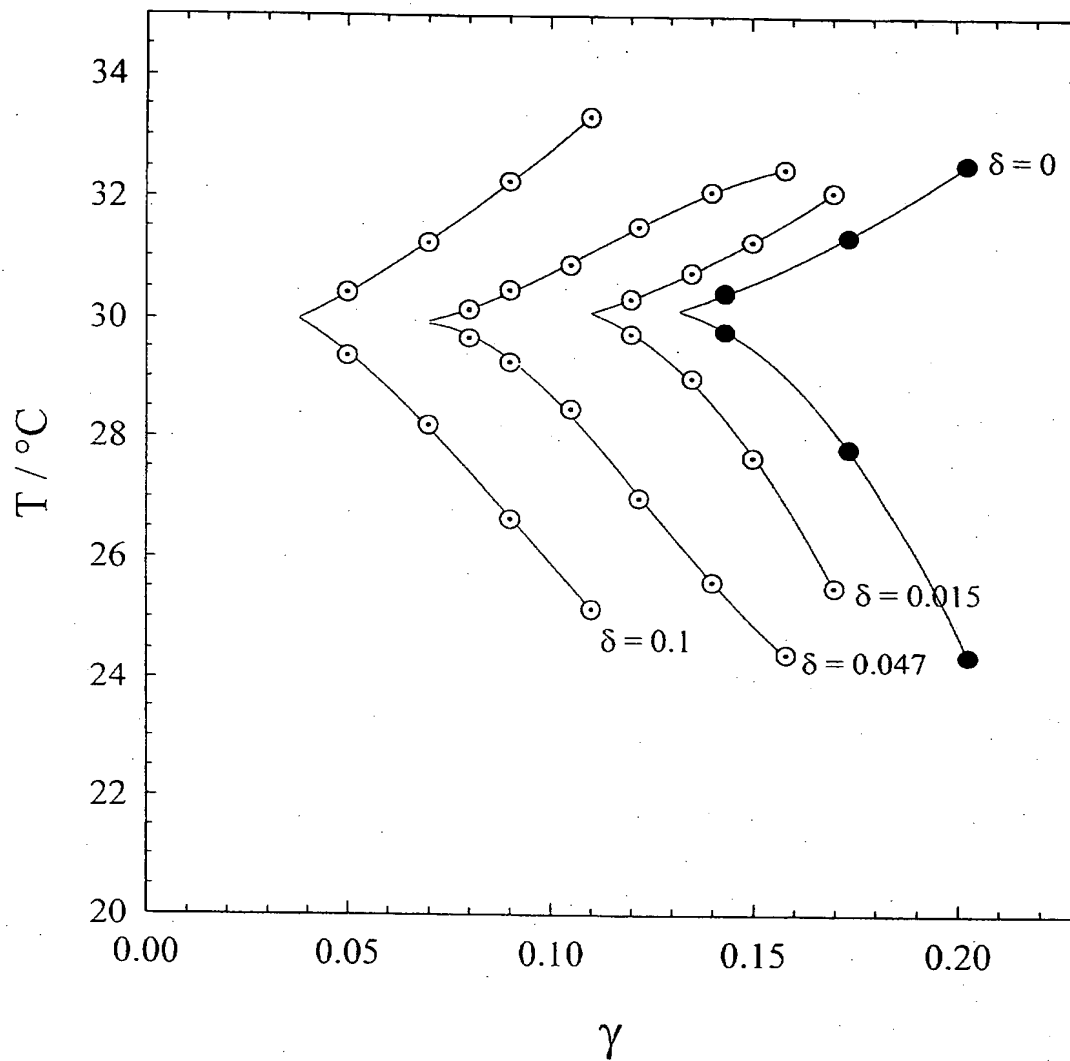


Fig. 4:





$\gamma$   
Fig. 6:

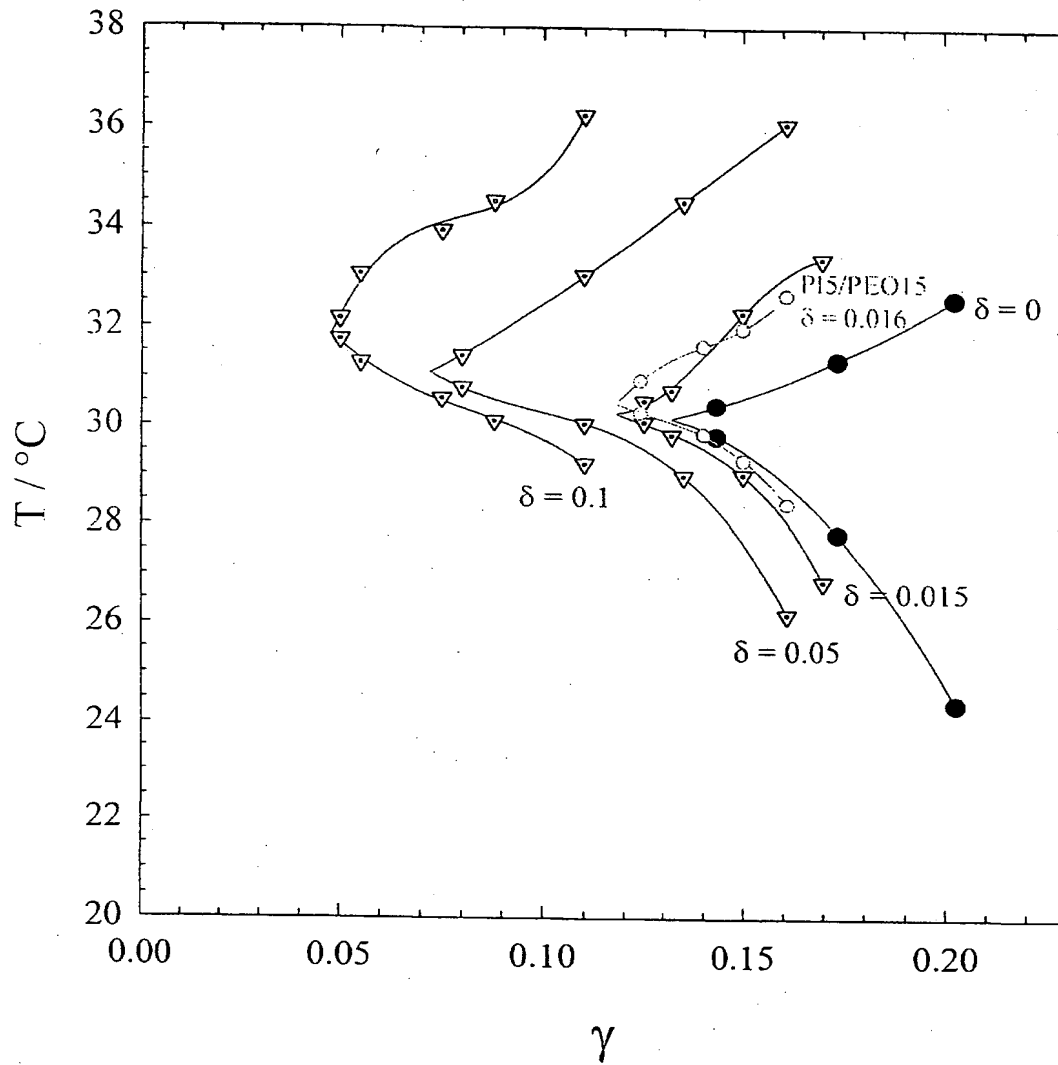


Fig. 7:

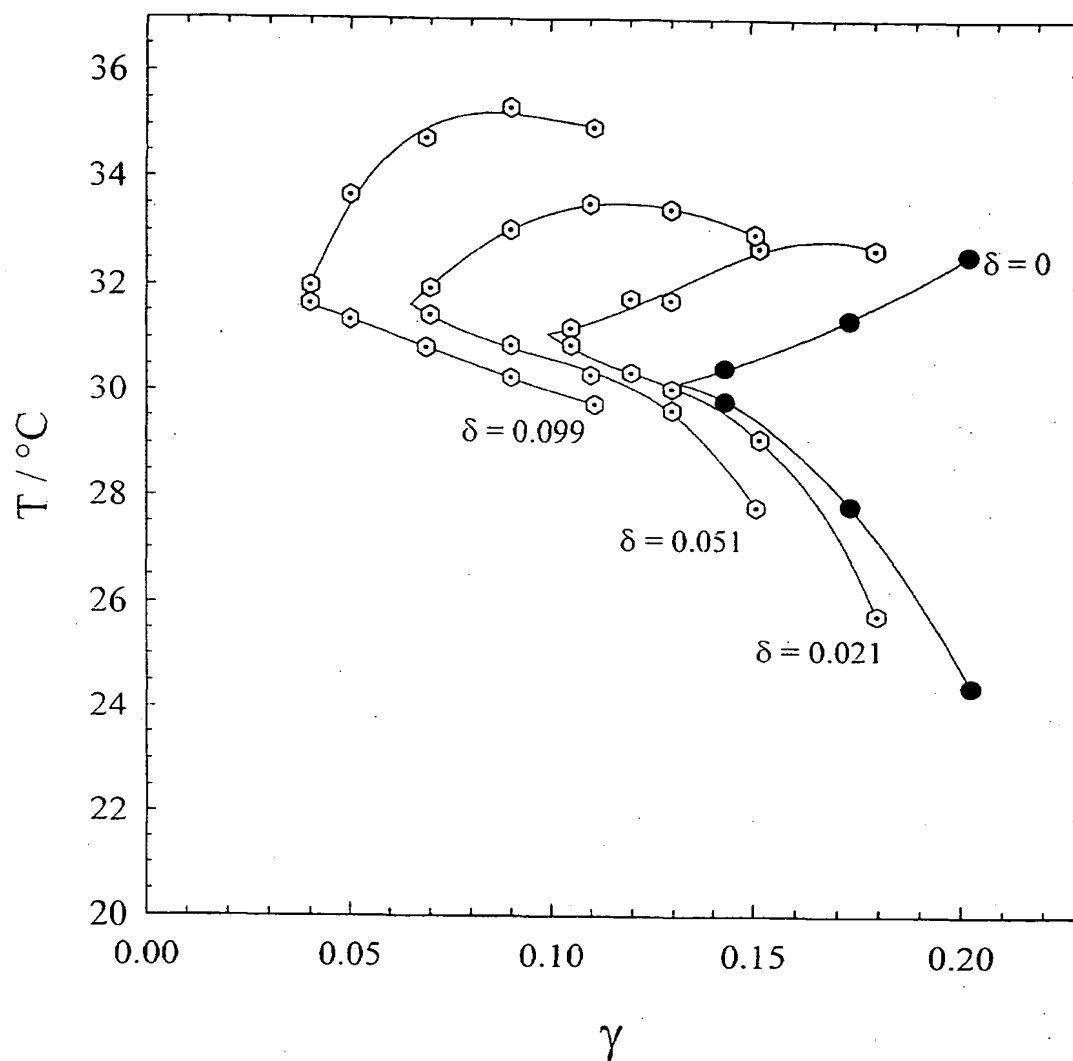


Fig. 8:

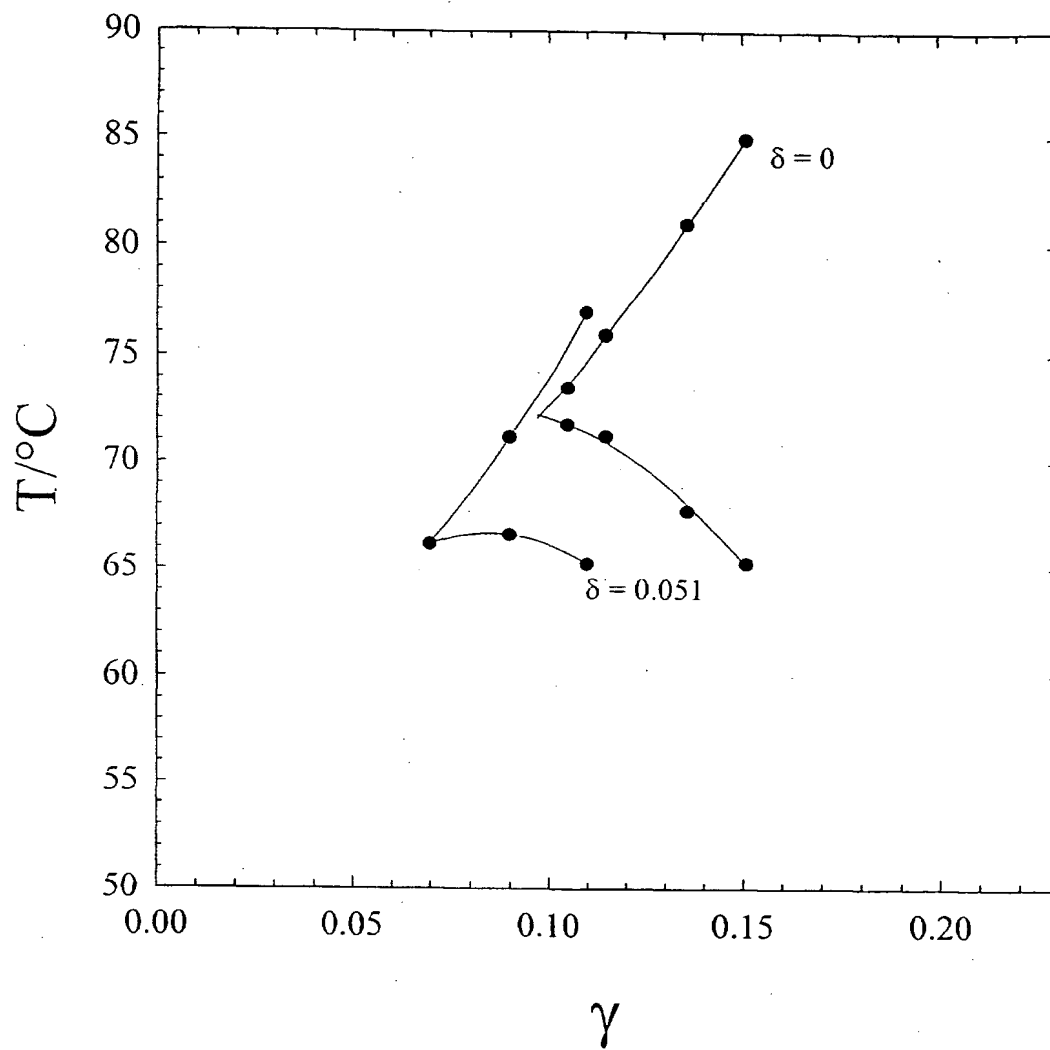


Fig. 9:

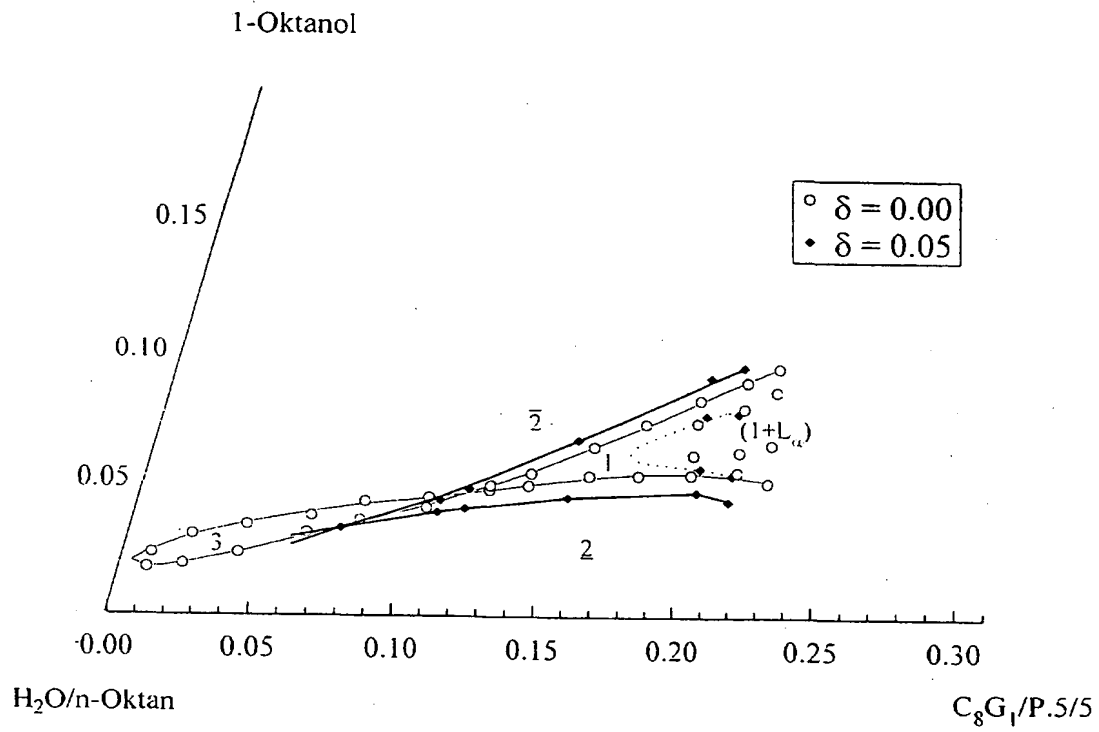


Fig. 10:



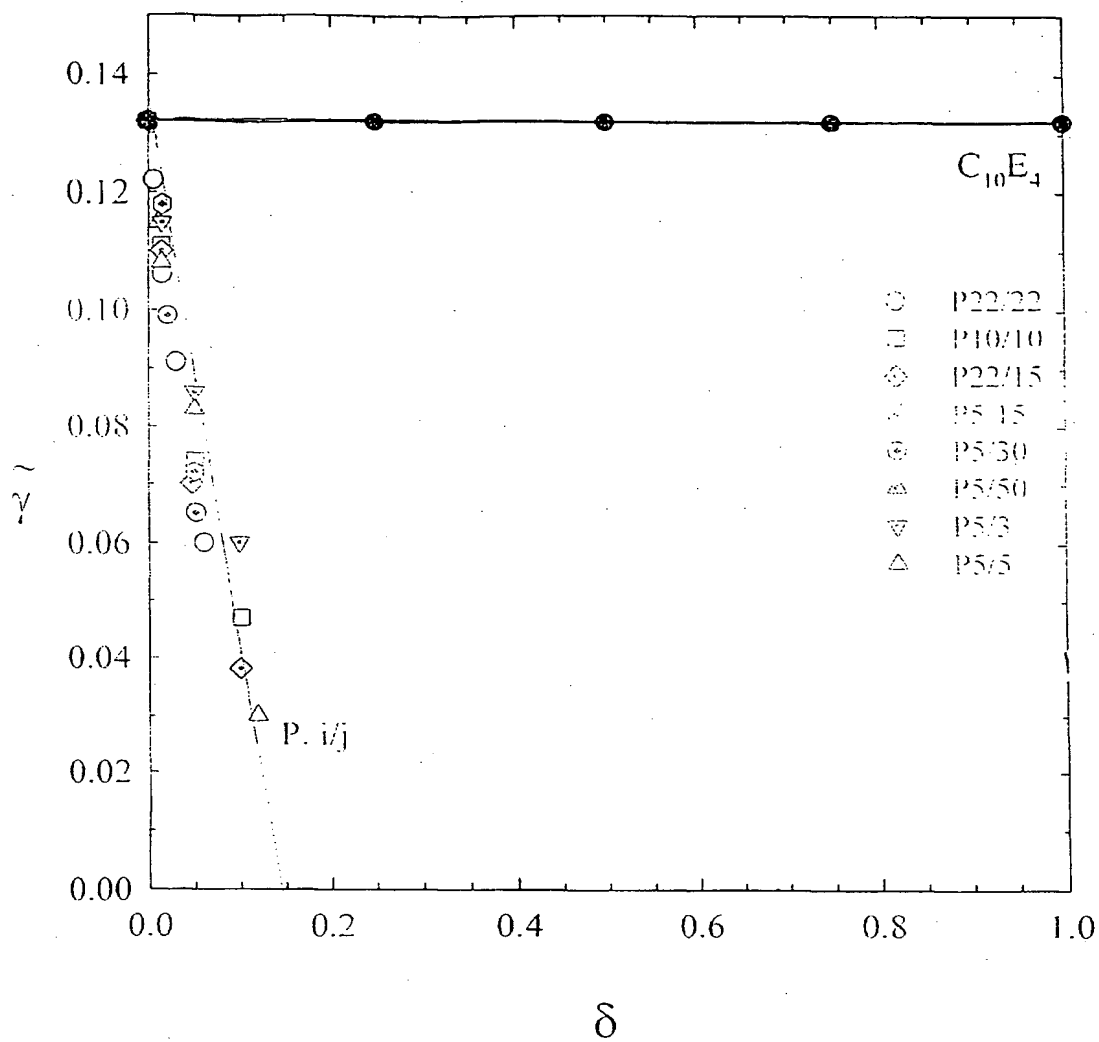


Fig. 11:

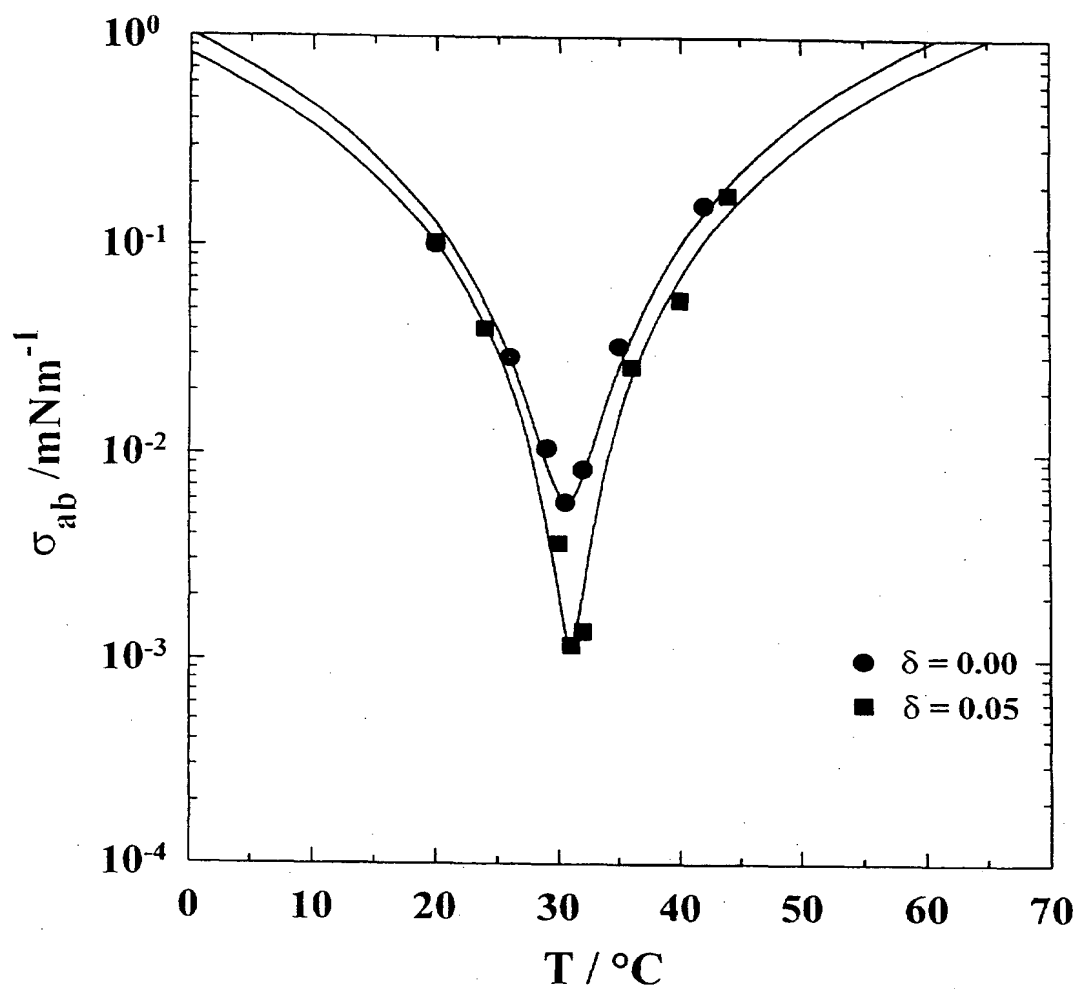


Fig. 12:

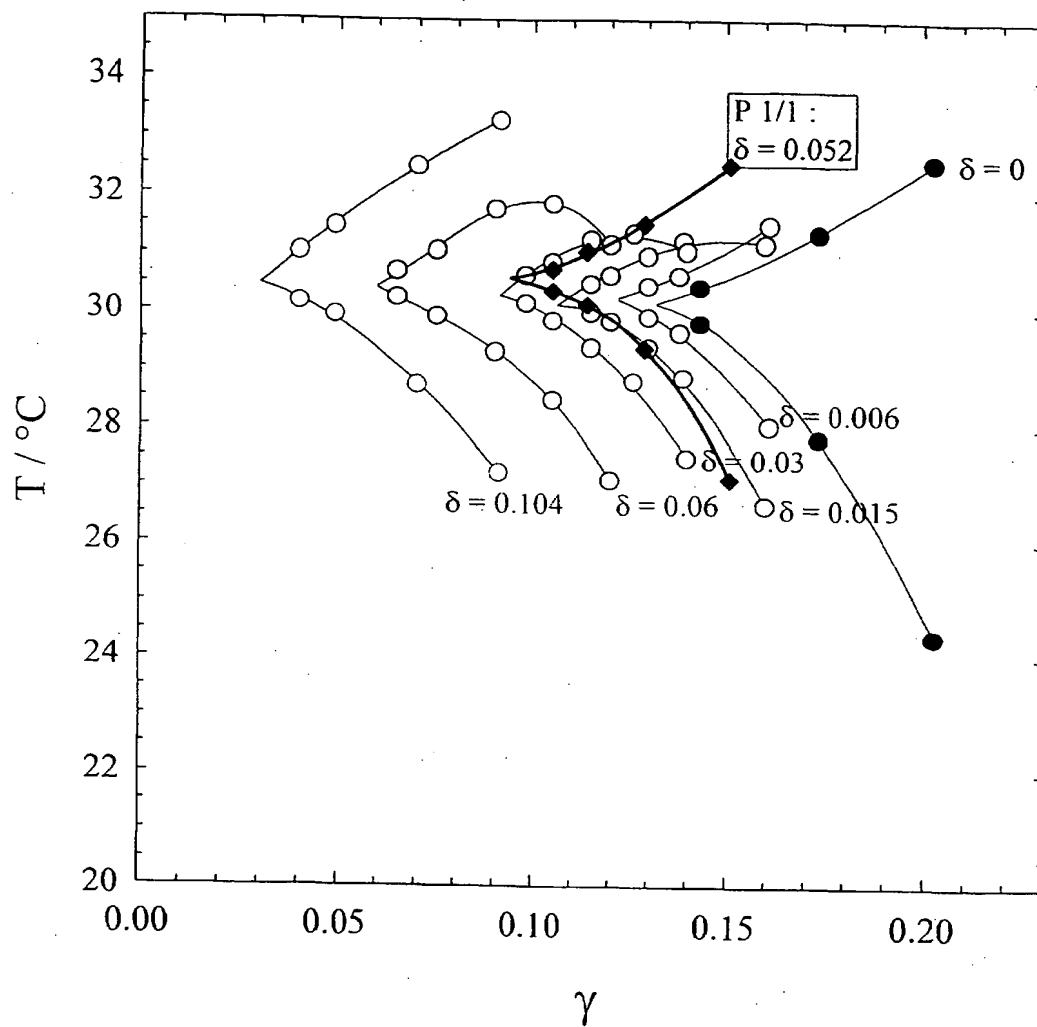


Fig.13

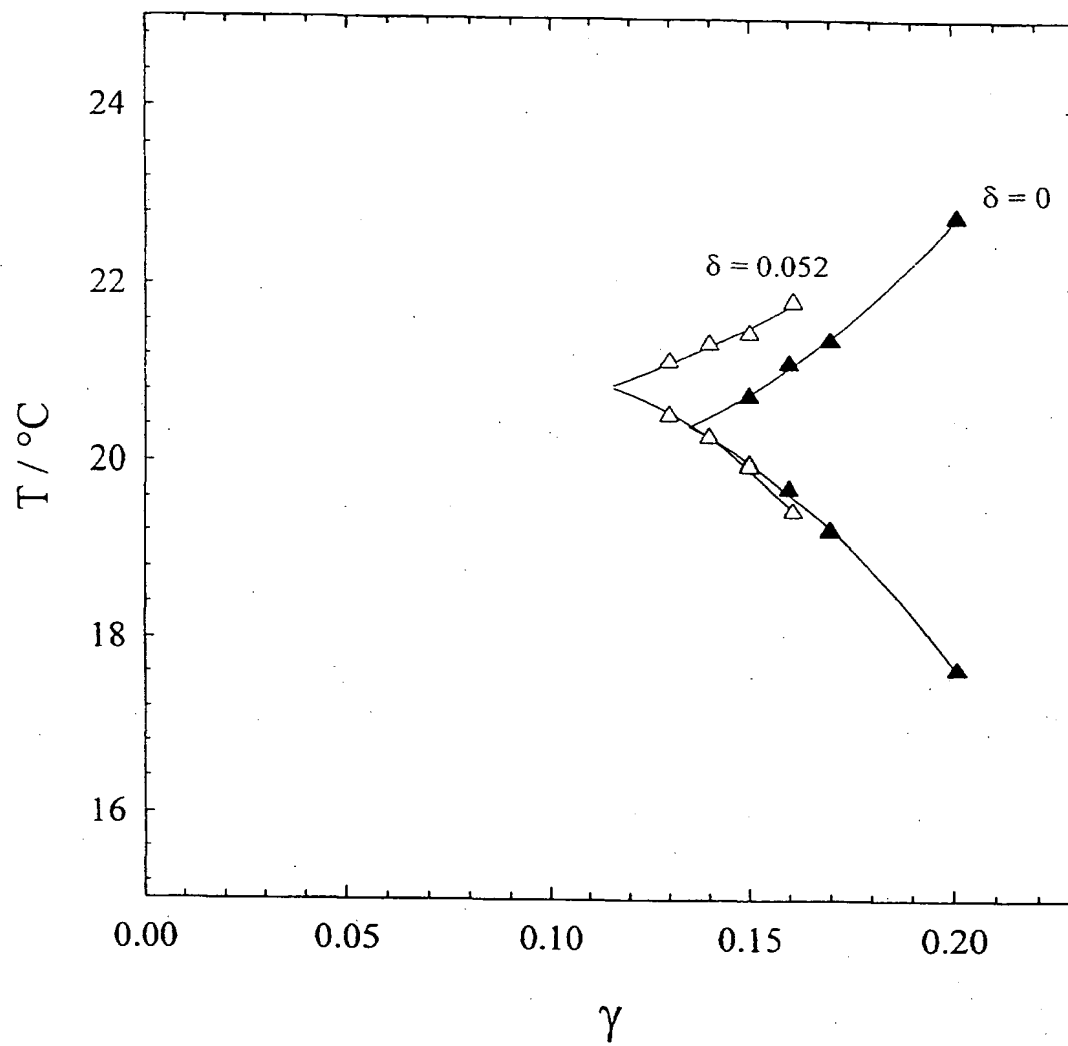


Fig. 14